

Alkoholok kinyerése technológiai hulladékvizekből organofil és hidrofil pervaporációval

Tóth András József, Haáz Enikő, André Anita, Mizsey Péter

BME-VBK Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, 1111 Budapest, Budafoki út 8., FII épület, 1. emelet

andras86@kkft.bme.hu

Absztrakt

A munka gyógyszeriparban keletkező alacsony metanol és izobutanol tartalmú technológiai hulladékvizek pervaporációval történő kezelését mutatja be.

Mérésekkel igazoltuk, hogy organofil pervaporációval a metanol kb. ötszörös dúsítással kinyerhető a metanol-víz oldatból. Megállapítottuk azt is, hogy a jelenlegi membránok szelektivitása nem elég jó ahhoz, hogy a vizet metanol mentesíteni lehessen, 1,7 m/m%- alá nem csökkenthető a metanol koncentráció.

Organofil kísérleteket végeztünk izobutanol-víz eleggyel a PERVAP™ 4060-as lapmembránnal, hidrofil kísérleteket pedig a PERVAP™ 1510-essel. A mérési eredmények alapján paramétereket illesztettünk a pervaporáció folyamatát leíró a koncentráció-függő szorzótényezővel kiegészített modellhez. A modellt verifikáltuk és integráltuk a ChemCAD folyamatszimulátorba. A sikeres validálás után dinamikus programozással megkerestük a legjövedelmezőbb elválasztási alternatívát. A szimulációs eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy az organofil-hidrofil pervaporációs rendszerrel vízteleníthető az izobutanol.

Bevezetés

A membrános eljárások előnye, hogy általában rugalmasak, energia hatékony műveletek és használatukkor nem szükséges az elválasztás javítása céljából történő idegen (szerves) anyagok hozzáadása. A folyamat során fellépő eltömődést és lerakódást meg kell akadályozni. Környezetvédelmi szempontból előnyösek, mert nem termelnek további hulladékot [1].

A pervaporáció egy olyan membránművelet, amely során az elválasztandó elegy átpárolg az membrán alacsony nyomású túloldalára és a komponensek közötti elválasztás szorpciós-diffúziós elven valósul meg a membránon keresztül. Az egyik módja a parciális nyomáskülönbség fenntartásának az, hogy a permeátum oldali alacsony gőznyomás eléréséhez vákuumszivattyút használunk. A permeálódo komponensből függően kétféle pervaporációt különböztetünk meg, hidrofilt és organofilt [2]. A pervaporáció elválasztási folyamatát az oldódás-diffúziós alapelvből származtathatjuk, mivel az „oldódás-diffúziós” modell a leginkább alkalmas a kétrétegű kompozit membránokban a pervaporáció leírására [3]. A pervaporációs membrán szeparáció ipari alkalmazása egyre inkább terjed az utóbbi évtizedekben, köszönhetően a hagyományos elválasztási technikákhoz (desztilláció, abszorpció, stb.) mérten kisebb energiafelhasználásának [4, 5].

Az elválasztási folyamatok tervezéséhez és optimalizálásához elengedhetetlen eszköz a megfelelő számítógépes modellezés, melyhez a folyamatokat minél jobban leíró modellekre van szükség [6].

Pervaporáció modellezése

Az irodalmakban fellelhető pervaporációs modellek közül munkánk során Rautenbach oldódás-diffúziós modelljét vettük alapul. A modell a pervaporáció folyamatát a következő lépésekben definiálja [7]:

- a célkomponens adszorpciója a membrán szelektív rétegében,
- a komponens diffúziója a membrán anyagán keresztül,
- a célkomponens deszorpciója a gőzoldalon.

A modell szerint a folyamat hajtóereje a kémiai potenciálkülönbség a membrán két oldala között, mely koncentráció-különbségre egyszerűsíthető a membránon belül állandó nyomásérték feltételezésével. A modell alkalmazható kétrétegű kompozit membránokra, ez esetben a porózus támasztórétetben a nyomáskülönbség elhanyagolható.

A fluxus a következőképp fejezhető ki a modell szerint:

$$J_i = \frac{1}{1 + \left(\frac{\overline{D}_i}{Q_0 \cdot p_{i0} \cdot \gamma_i} \right)} \cdot \frac{\overline{D}_i}{\gamma_i} \left(\frac{p_{i1} - p_{i3}}{p_{i0}} \right), i=(1,...,k)$$

Ahol p_{i1} és p_{i3} i komponens nyomása a betáplálási és a permeát oldalon (bar), p_{i0} a tiszta i komponens tenziója, Q_0 a porózus támasztórétre vonatkozó permeabilitási tényező (kmol/m²hbar), γ_i közepes aktivitási együttható (-), \overline{D}_i pedig a transzportkoefficiens (kmol/m²h), melynek koncentrációfüggését Rautenbach elhanyagolhatónak feltételezte. Az aktivitási együtthatók különböző modellekkel határozható meg, pl. UNIQUAC, Wilson. Ezt a modellt (továbbiakban Modell I) alkalmazva különböző alkoholok vízmentesítésére megfigyelhető, hogy bár alacsony betáplálási szerves anyag, illetve vízkoncentrációknál a számított fluxusok jó egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel, magasabb kezdeti célkomponens tartalmak esetében jelentősen különböztek a mért és számított értékek [8]. Tekintetbe véve, hogy az iparban magasabb kiindulási koncentrációk is előfordulhatnak, a meglévő modell fejlesztése vált szükségessé.

Munkánk során Rautenbach modelljét kiegészítettük egy exponenciális faktorról (B), mely tartalmazza az i komponens betáplálási koncentrációját (Modell II) [9].

$$J_i = \frac{1}{1 + \left\{ \frac{[\overline{D}_i \cdot \exp(B \cdot x_{i1})]}{Q_0 \cdot p_{i0} \cdot \gamma_i} \right\}} \cdot \frac{[\overline{D}_i \cdot \exp(B \cdot x_{i1})]}{\gamma_i} \cdot \left(\frac{p_{i1} - p_{i3}}{p_{i0}} \right), i=(1,...,k)$$

Mivel mind a két modell félempirikus, az adott elegyre és az adott membrán anyagára vonatkozó megbízható kísérleti eredmények szükségesek a különböző paraméterek meghatározásához. A Q_0 , \overline{D}_i , E_i és B paramétereket Statistica® programmal végzett paraméterillesztéssel kaptuk meg [10].

Anyagok és módszerek

Metanol kinyerése vizes oldatokból organofil pervaporációval

A gyógyszeriparban aktuális probléma, hogy a hűtővíz köre keveredik és szennyeződik a metanollal (MeOH). A metanol vizes oldatokból történő eltávolítását vizsgáltuk organofil pervaporációval, kereskedelmi forgalomban kapható Sulzer PERVAP™ 4060 és 2211 típusú membránokkal. Az ipari gyakorlatban a metanol koncentráció általában 0,5 m/m%, de magasabb metanol tartalmak is előfordulhatnak, ezért szélesebb koncentráció tartományt vizsgáltunk.

A méréseket CM Celfa Membrantechnik AG P-28 típusú membránszűrő berendezésen hajtottuk végre, melynek hasznos felülete 28 cm². A permeátum oldalon az állandó 2 Torr vákuumot VACUUMBRAND PC2003 VARIO típusú vákuumszivattyúval biztosítottuk. A méréseket izoterm körülmények között végeztük három különböző hőmérsékleten (50, 60, 70°C). Az 500 ml térfogatú betáplálási elegyek 0,05-20 m/m% metanolt tartalmaztak. A permeátumot folyékony nitrogén hűtésű csapdáknál gyűjtöttük, az összetételeket Shimadzu GC-14B típusú gázkromatográfjal és Hanna HI 904 típusú coulometriás Karl Fischer titrátorral elemeztük.

10 óra hossz feletti kísérletekben vizsgáltuk az organofil pervaporáció metanolmentesítési hatását. A mérési eredményeket felhasználva, paraméter illesztést végeztünk a tovább fejlesztett Rautenbach-modellhez [11].

Izobutanol vízmentesítése organofil és hidrofil pervaporációval

Munkánk következő elválasztás technikai problémája szintén gyógyszeriparból származik: izobutanol kinyerése vizes oldatokból.

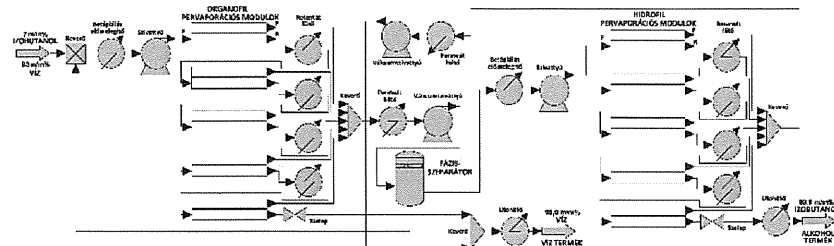
Organofil pervaporációs kísérleteket végeztünk izobutanol-víz elegyen a PERVAP™ 4060-as lapmembránnal, hidrofil kísérleteket pedig a PERVAP™ 1510-sel. A méréseket szintén a CM Celfa Membrantechnik AG P-28 típusú membránszűrő berendezésen hajtottuk végre, illetve metanolos kísérleteknél felvázolt analitikai eszközöket használtuk. A mérési körülmények az 1. táblázatban láthatóak [12, 13]:

1. táblázat. Organofil- és hidrofil kísérleti körülmények

Izobutanol-víz	T [°C]	F-IBU [m/m%]	F-nyomás [bar]	P-nyomás [Torr]
Organofil-PV	50–70	0,5–7,0	3	6
Hidrofil-PV	70–90	85,0–99,0	3	6

(F: betáplálás, P: permeátum, IBU: izobutanol, T: hőmérséklet, m/m%: tömegszázalék)

A mérési eredmények alapján paramétereket illesztettünk a pervaporáció folyamatát leíró a koncentráció-függő szorzótényezővel kiegészített modellhez [13]. A modellt verifikáltuk és integráltuk a ChemCAD folyamatszimulátorba. A sikeres validálás után dinamikus programozással megkerestük a legolcsóbb elválasztási alternatívát. A cél annak a membránfelületnek a megtalálása volt, amely a 7 m/m%-os izobutanol-víz elegyből 99,0-99,9 m/m%-os vizet, illetve izobutanolt választ szét, mint 'Víz', illetve 'Alkohol termék'. Az 1. ábrán látható a hibrid rendszer.

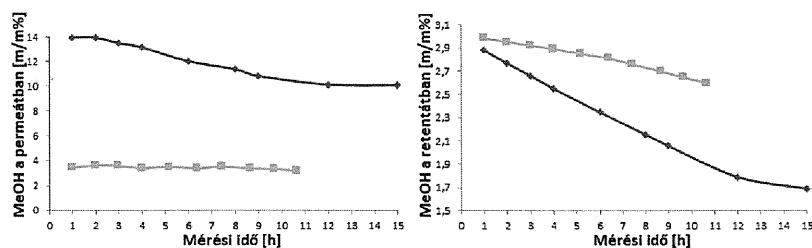


1. ábra. Organofil-hidrofil pervaporációs rendszer a folyamatszimulátorban

A költségszámításokhoz Douglas összefüggéseit használtuk [14].

Eredmények és értékelésük

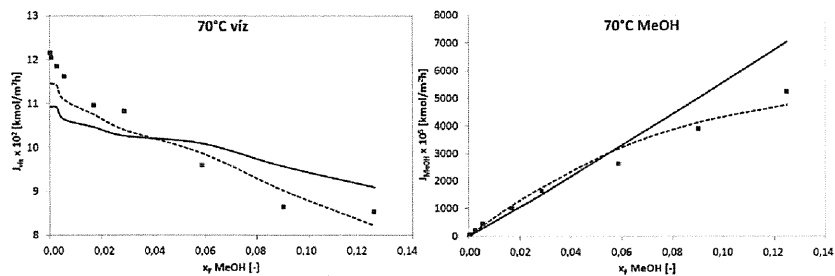
A 2. ábrán láthatóak metanol-víz eleggyel végzett organofil pervaporációs kísérletek eredményei 3 m/m%-os kiindulási metanol koncentráció esetén, 70°C-on, stacioner körülmények között.



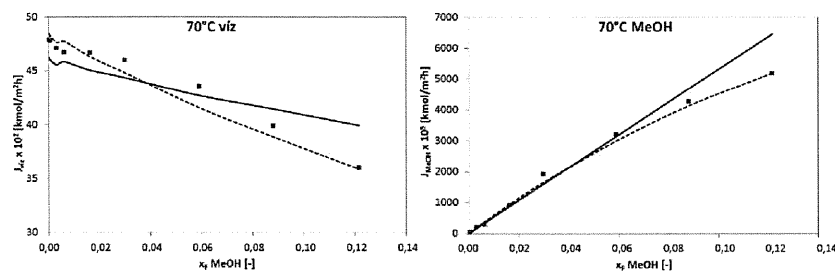
2. ábra. A PERVAP™ 4060 (—◆—) és a PERVAP™ 2211 (—■—) esetén vizsgált MeOH koncentrációk a permeátumban, illetve a retentátumban

A hosszú kísérletekből megállapítható, hogy nem lehet tisztán kinyerni a metanolt a permeátum oldalon, illetve nem csökkenthető 1,7 m/m% alá a retentátum oldalon.

A 3-4. ábrákon található a metanol-víz elegy esetén mért és a kétféle modellel modellezett parciális fluxusok összehasonlítása 70°C hőmérsékleten. Látható, hogy míg alacsonyabb alkoholtartalom esetén a Modell I szerint modellezett fluxusok jól közelítik a mért értékeket, addig magasabb koncentrációnál jelentős eltérés tapasztalható. A Modell II esetében jó egyezés tapasztalható a mért és számított értékek közötti magasabb kezdeti metanol tartalomnál is.

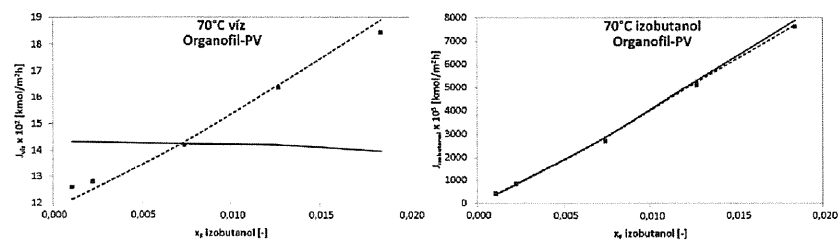


3. ábra. A mért (■) és modellezett (Modell I: —, Modell II: - - -) víz, illetve MeOH parciális fluxusok a betáplálási MeOH-tartalom (moltört) függvényében a PERVAP™ 4060-as membránál

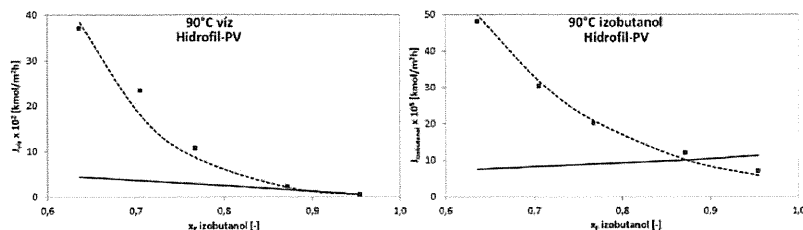


4. ábra. A mért (■) és modellezett (Modell I: —, Modell II: - - -) víz, illetve MeOH parciális fluxusok a betáplálási MeOH-tartalom (moltört) függvényében a PERVAP™ 2211-es membránál

Az 5. és 6. ábrán pedig az izobutanol-víz elegy esetén mért és a kétféle transzportmodellel modellezett parciális fluxusok összehasonlítása található: organofil pervaporáció esetén 70°C-on, hidrofilnél pedig 90°C-on.



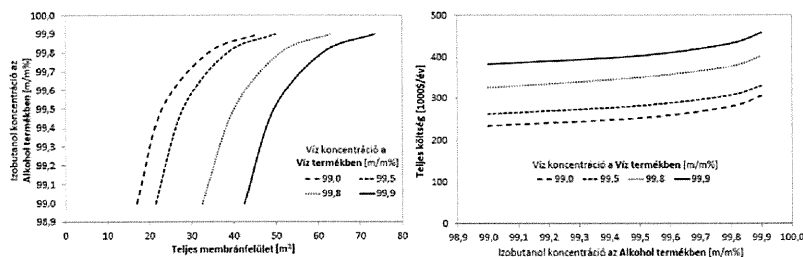
5. ábra. A mért (■) és modellezett (Modell I: —, Modell II: - - -) víz, illetve izobutanol parciális fluxusok a betáplálási izobutanol tartalom (moltört) függvényében a PERVAP™ 4060-as membránál



6. ábra. A mért (■) és modellezett (Modell I: —, Modell II: - - -) víz, illetve izobutanol parciális fluxusok a betáplálási izobutanol tartalom (moltört) függvényében a PERVAP™ 1510-es membránál

Mindkét alkohol esetében a kiegészített modell jobb illeszkedésének oka valószínűsíthetően a transzport koeficiens koncentrációfüggésében rejlik. A Fick-féle diffúziós koeficiensről köztudott, hogy erősen koncentrációfüggő, számos irodalomban található exponenciális összefüggés a diffúziós koeficiens és a kiindulási koncentráció között [15]. Rautenbach szerint a transzport koeficiens ezzel szemben elhanyagolható mértékben függ a kezdeti koncentrációtól. Az általunk végzett laboratóriumi mérések eredményei arra engednek következtetni, hogy a transzport koeficiens is koncentrációfüggő.

A 7. ábrán láthatóak a hibrid organofil-hidrofíli pervaporációs rendszer (lásd: 1. ábra) szimuláció és a költség számítási eredményei.



7. ábra. A szimuláció és a költség számítás eredményei

Az ábrán látható, hogy a 99,8 m/m% feletti terméktisztaságnál nagyobb ugrás tapasztalható mindkét esetben.

Összefoglalás

A hosszú ideig tartó metanolos kísérletek eredményeiből kiderült, hogy a pervaporáció nem alkalmas a metanol vizes oldatokból történő teljes kinyerésére, ezért metanolmentesítésre más technológia alkalmazása ajánlott. Ezen a területen a membránfejlesztőknek komoly kihívást jelenthet a pervaporációs membránok szelektivitásának növelése, amivel az elválasztás hatékonysága javulhat. A paraméter illesztés és a pervaporáció modellezésének eredményei azt mutatták, hogy az tovább fejlesztett modell helyesen írja le a transzport koeficiens koncentráció függését az organofil pervaporáció esetében, továbbá a modellezés eredményei jobb egyezést mutattak a kísérleti adatokkal, mint az alapmodell esetén.

Az izobutanolos kísérletek és a számítógépes szimulációk is azt igazolták, hogy a pervaporációval az izobutanol eltávolítható a vizes oldatokból. A hidrofíli pervaporáció elválasztási teljesítménye lényegesen jobbnak bizonyult az organofil pervaporációnál.

A paraméter illesztés eredményei azt mutatták, hogy a tovább fejlesztett modell helyesen írja le a transport koefficiens koncentráció függését mind az organofil, mind a hidrofil pervaporáció esetében is, továbbá a modellezés eredményei jobb egyezést mutattak a kísérleti adatokkal, mint az alapmodell esetén.

Meghatároztuk a hibrid organofil-hidrofil pervaporációs rendszer teljes éves költségét. Az eredmények azt mutatták, hogy a pervaporációs modulok beruházási költsége képezi a legnagyobb hányadot a teljes költségben.

Az organofil és hidrofil pervaporációk egyidejű vizsgálatai azt mutatták, hogy

- az organofil pervaporáció esetében a membrán felületénél a retentát szerves anyag tartalma a meghatározó,
- a hidrofil pervaporáció esetében a membrán felületénél a retentát víztartalmára előírt határérték a meghatározó,

Az esettanulmányban kapott eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy az organofil és hidrofil pervaporációk kombinációja egy meghatározó, jó hatékonyságú hibrid szeparációs technológia, ami vetélytársa lehet a desztillációnak és új területet nyithat a pervaporáció alkalmazásában.

Köszönjük a 112699-as OTKA pályázat támogatását.

Irodalomjegyzék

- [1] Béláfiné, B.K. (2002): *Membrános műveletek*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém
- [2] Baker, R.W. (2012): *Membrane Technology and Applications*, Wiley, 3. kiadás
- [3] Wijmans, J.G., Baker, R.W. (1995): The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.*, 107 (1), 1-21
- [4] Tóth, A.J., Gergely, F., Mizsey, P. (2011): Physicochemical treatment of pharmaceutical wastewater: distillation and membrane processes, *Per. Pol. Chem. Eng.*, 55 (2), 59-67
- [5] Mizsey, P., Tóth A.J. (2012): Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél, *Ipari Ökológia*, 1 (1), 101-125
- [6] Tóth, A.J., Mizsey, P. (2015): Methanol removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: Experiments and modelling, *Chem. Eng. Res. Des.*, 98 (6), 123-135
- [7] Rautenbach, R., Herion, C., Meyer-Blumenroth, U. (1991): *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier
- [8] Cséfalvay, E., Szitkai, Z., Mizsey, P., Fonyó, Z. (2008): Experimental data based modelling and simulation of isopropanol dehydration by pervaporation, *Desalination*, 229, 94-108.
- [10] Tóth, A.J., Mizsey, P. (2013): Metanol tartalmú technológiai hulladékvizek kezelése, *Nyugat-magyarországi Egyetem, Erdőmérnöki Kar, Kari Tudományos Konferencia*, Sopron, 2013. december 10., 130-134.
- [11] Valentinyi, N., Cséfalvay, E., Mizsey, P. (2013): Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development, *Chem. Eng. Res. Des.*, 91 (1), 174-183.
- [12] Tóth, A.J., André, A., Haáz, E., Mizsey, P. (2015): Izobutanol vízmentesítése hibrid organofil-hidrofil pervaporációs rendszerrel, *II. Innováció a Természettudományban - Doktorandusz konferencia*, Szeged, 2015. szeptember 26., pp. 58
- [13] Tóth, A.J., André, A., Haáz, E., Mizsey, P. (2015): New horizon for the membrane separation: combination of organophilic and hydrophilic pervaporations, *Sep. Pur. Technol.*, doi: 10.1016/j.seppur.2015.10.032
- [14] Douglas, J.M. (1988): *Conceptual design of chemical processes*, McGraw-Hill, New York, pp. 90
- [15] Shelden, R.A., Thompson, E.V. (1984): Dependence of diffusive permeation rates and selectivities on upstream and downstream pressures: IV Computer simulation of non-ideal systems, *J. Membr. Sci.*, 19, 39-49.